

Express Mail Label #EL914109594US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF KOON-HA PARK, ET AL.

FOR: ANTHRACENE COMPOUND AND CHEMILUMINESCENT COMPOSITION
COMPRISING THE SAME



EX. 9.
3/29/02
#2

CLAIM FOR PRIORITY

The Assistant Commissioner for
Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231


Dear Sir:

Enclosed herewith is a certified copy of the Korean Patent Application No. 2001-65155 filed on October 22, 2001. The enclosed Application is directed to the invention disclosed and claimed in the above-identified application.

Applicants hereby claim the benefit of the filing date of October 22, 2001 of the Korean Patent Application No. 2001-65155, under provisions of 35 U.S.C. 119 and the International Convention for the protection of Industrial Property.

Respectfully submitted,
KOON-HA PARK, ET AL.

CANTOR COLBURN LLP
Applicants' Attorneys

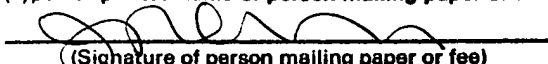
By: 
Daniel F. Drexler
Registration No. 47,535
Customer No. 23413

"Express Mail" mailing label number EL914109594US

Date of Deposit February 7, 2002

I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to the Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231.

Jennifer Watson
(Typed or printed name of person mailing paper or fee)


(Signature of person mailing paper or fee)

Date: February 7, 2002
Address: 55 Griffin Road South, Bloomfield, CT 06002
Telephone: 860-286-2929



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 특허출원 2001년 제 65155 호
Application Number PATENT-2001-0065155

출원 년 월 일 : 2001년 10월 22일
Date of Application OCT. 22, 2001

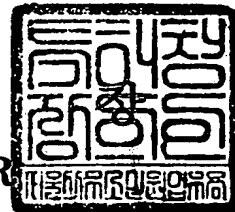
출원 인 : 박균하
Applicant(s) PARK KYUN HA



2002 년 01 월 10 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2001. 10. 22
【발명의 명칭】	안트라센 화합물 및 이를 포함하는 화학발광 조성물
【발명의 영문명칭】	Anthracene compound and chemiluminescent composition using the anthracene
【출원인】	
【성명】	박균하
【출원인코드】	4-2001-042572-1
【대리인】	
【명칭】	특허법인 엘엔케이
【대리인코드】	9-2000-100002-5
【지정된변리사】	변리사 강석주
【포괄위임등록번호】	2001-061277-9
【발명자】	
【성명】	박균하
【출원인코드】	4-2001-042572-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김용환
【성명의 영문표기】	KIM, YONG HWAN
【주민등록번호】	660611-1455412
【우편번호】	314-751
【주소】	충청남도 공주시 신관동 현대새롬아파트 302동 810호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박민섭
【성명의 영문표기】	PARK, MIN SEOB
【주민등록번호】	720914-1475917

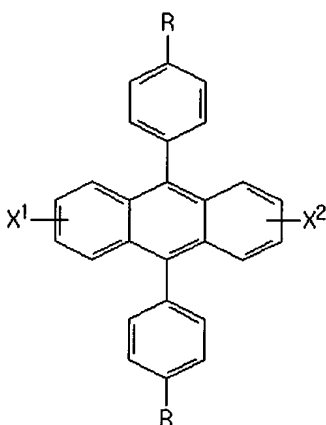
【우편번호】	330-954	
【주소】	충청남도 천안시 원성동 596-36 2통 3반	
【국적】	KR	
【심사청구】	청구	
【조기공개】	신청	
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인 특허법인 엘엔케이 (인)	
【수수료】		
【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	8 면	8,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	15 항	589,000 원
【합계】	626,000 원	
【감면사유】	개인 (70%감면)	
【감면후 수수료】	187,800 원	

【요약서】

【요약】

본 발명은 안트라센 화합물 및 그를 포함하는 화학발광 조성물에 관한 것으로 일반식이 하기 화학식 4으로 표현됨을 특징으로 하는 안트라센 화합물 및 이를 포함하는 화학발광 조성물을 제공한다.

<화학식 4>



상기 화학식 4에서 R은 C₁ 내지 C₈의 알킬이고, X¹ 및 X²는 독립적으로 수소 또는 할로젠이다.

【명세서】**【발명의 명칭】**

안트라센 화합물 및 이를 포함하는 화학발광 조성물{Anthracene compound and chemiluminescent composition using the anthracene}

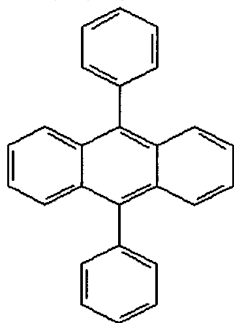
【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <1> 본 발명은 안트라센 화합물 및 그를 포함하는 화학발광 조성물에 관한 것으로서 보다 상세하게는, 종래 푸른색의 빛을 내는 화학발광 조성물에서 발광염료로 사용되는 공지의 안트라센 화합물과 다른 신규의 안트라센 화합물을 제공함으로써 화학발광의 강도가 뛰어날 뿐만 아니라 장시간 동안 발광할 수 있도록 한 안트라센 화합물 및 이를 포함하는 화학발광 조성물에 관한 것이다.
- <2> 근래에 들어 일반적으로 알려진 화학 발광체 중의 하나는 바로 발광염료를 포함하는 옥살산에스테르 화학발광 조성물과 과산화물을 포함하는 용액으로 이루어진 것이다.
- <3> 상기 발광염료를 포함하는 옥살산에스테르 화학발광 조성물은 통상적으로 발광염료와 옥살산에스테르와 용매로 구성되어 있으며, 과산화물을 포함하는 용액은 과산화물과 촉매 및 용액으로 구성된다.

<4> 이때 상기 발광체에서 발생하는 빛의 색상은 옥살산에스테르 화학발광 조성물에 포함되는 발광염료에 따라 달라진다. 상기 발광염료 중에서 푸른색의 빛을 내는 것으로는 안트라센 화합물이 알려져 있다.

<5> 상기 푸른색의 빛을 발생시키는 안트라센 화합물로 하기 화학식 1의 9,10-디페닐안트라센 화합물과 그를 포함하는 발광 조성물에 대한 기술이 공지되어 있다.

<6> 【화학식 1】

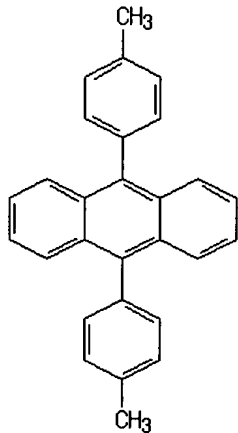


<7> 그러나, 상기 화학식 1의 9,10-디페닐안트라센을 발광염료로 포함하는 발광체의 경우 방출하는 빛의 세기 및 색상이 시간에 따라서 불안정하다는 단점이 있다.

<8> 따라서 보다 안정적이고 선명한 파랑색 계열의 발광염료를 발견하려는 시도가 지속적으로 이루어져 왔다. 특히, 상기 화학식 1의 9,10-디페닐안트라센에 치환되는 치환기에 따라 그 물리적 성질이 달라진다는 점이 알려지면서 그에 관한 많은 연구가 진행되고 있다.

<9> 상기 연구결과의 일환으로 미국특허 제 4,678,608호에서는 하기 화학식 2의 9,10-비스(4-메틸페닐)안트라센 화합물을 사용하는 화학발광 조성물에 대한 기술이 공지되어 있다.

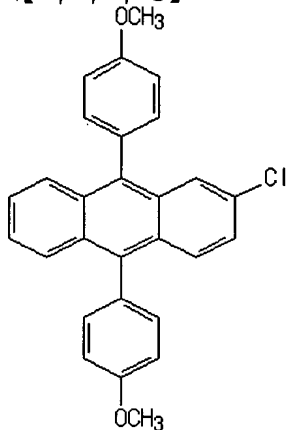
<10> 【화학식 2】



<11> 그러나 상기 화학식 2의 9,10-비스(4-메틸페닐)안트라센 화합물은 옥살산에 스테르 화학발광조성물에서 안정성이 결여되어서 5시간 이상 발광이 요구되는 상품에는 사용할 수 없다는 단점이 있다.

<12> 또, 미국특허 제4,717,511호에는 하기 화학식 3의 9,10-비스(4-메톡시페닐)-2-클로로안트라센 화합물을 사용하는 화학발광 조성물에 대한 기술이 공지되어 있다.

<13> 【화학식 3】



<14> 그러나 상기 화학식 3의 9,10-비스(4-메톡시페닐)-2-클로로안트라센 화합물은 옅은 파랑색으로 발광한다는 단점이 있다.

<15> 따라서 본 발명자는 색상이 선명한 푸른색의 발광이 가능할 뿐만 아니라 장시간에 걸쳐 발광이 일어날 수 있는 화합물을 연구한 끝에 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<16> 이에 본 발명은 종래 푸른색을 내는 발광염료와는 달리 안정성이 우수하여 장시간에 걸쳐 화학발광을 낼 수 있을 뿐만 아니라 색상이 선명한 짙은 푸른색을 빛을 낼 수 있는 안트라센 화합물을 제공하는데 그 목적이 있다.

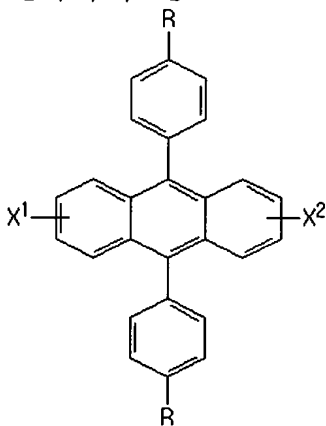
<17> 또한 본 발명은 상기 안트라센 화합물을 포함하는 화학 발광성 조성물 및 화학발광체를 제공하는데 다른 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<18> 상기한 목적을 달성하기 위하여 본 발명은

<19> 일반식이 하기 화학식 4으로 표현됨을 특징으로 하는 안트라센 화합물을 제 공함으로서 달성할 수 있다.

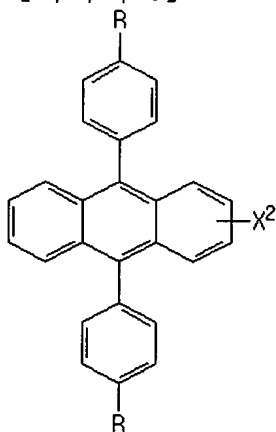
<20> 【화학식 4】



<21> 상기 화학식 4에서 R은 C₁ 내지 C₈의 알킬이고, X¹ 및 X²는 독립적으로 수 소 또는 할로젠이다.

<22> 상기 화학식 4로 표현되는 화합물에서도 X¹이 수소이고 X²가 할로젠인 하기 화학식 5로 표현되는 안트라센 화합물이 보다 바람직하다.

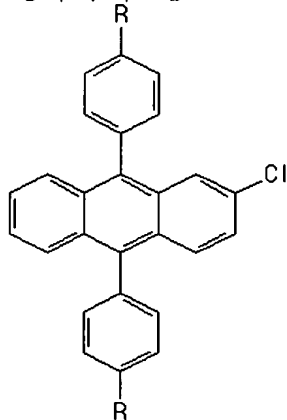
<23> 【화학식 5】



<24> 상기 화학식 5에서 R은 C₁ 내지 C₈의 알킬이고, X²는 할로젠이다.

<25> 특히, 상기 화학식 5의 화합물에서도 X^2 가 Cl인 하기 화학식 6으로 표현되는 안트라센 화합물이 바람직하다.

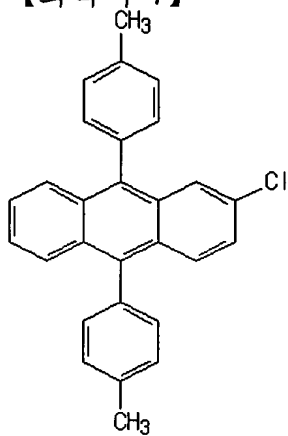
<26> 【화학식 6】



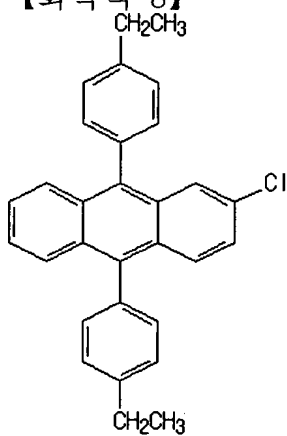
<27> 상기 화학식 6에서 R은 C_1 내지 C_8 의 알킬이다.

<28> 상기 화학식 6의 화합물에서도 R이 메틸기인 하기 화학식 7로 표현되는 9,10-비스(4-메틸페닐)-2-클로로안트라센, R이 에틸기인 하기 화학식 8로 표현되는 9,10-비스(4-에틸페닐)-2-클로로안트라센, R이 프로필기인 하기 화학식 9으로 표현되는 9,10-비스(4-프로필페닐)-2-클로로안트라센 및 R이 t-부틸기인 하기 화학식 10로 표현되는 9,10-비스(4-t-부틸페닐)-2-클로로안트라센이 보다 바람직하다.

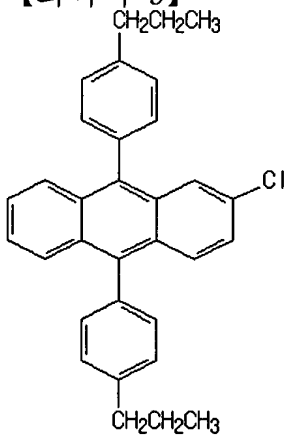
<29> 【화학식 7】



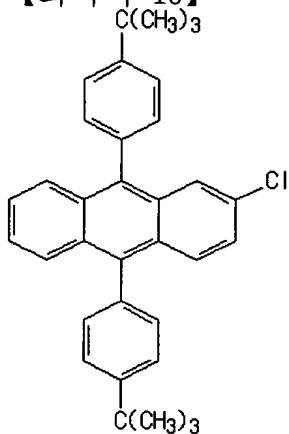
<30> 【화학식 8】



<31> 【화학식 9】



<32> 【화학식 10】



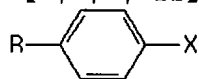
<33> 본 발명에서는 상기 화학식 4로 정의되는 화합물을 보다 효과적으로 제공하기 위하여

<34> 하기 화학식 11로 표현되는 화합물을 금속 마그네슘과 유기용매 하에서 3시간 이상 환류시킨 다음 냉각하여 하기 화학식 12로 표현되는 화합물을 얻는 단계와;

<35> 상기 단계에서 얻어진 화학식 12로 표현되는 화합물과 하기 화학식 13으로 표현되는 안트라퀴논을 유기용매 하에서 3시간 이상 교반한 다음 다시 3시간 이상 환류시키고, 여기에 10% 염산 수용액을 첨가하여 교반한 후 유기용매만을 취하여 진공 증류시켜 하기 화학식 14의 갈색 용액을 얻는 단계와;

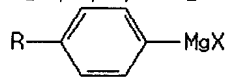
<36> 상기 갈색용액에 초산과 촉매를 가하여 상온에서 1시간 이상 교반한 다음 3시간 이상 환류시키고 다시 상온에서 1시간 이상 교반하고 이를 재결정법을 통해 상기 화학식 4의 고체 화합물을 얻는 단계로 이루어짐을 특징으로 하는 안트라센 화합물의 제조방법을 제공한다.

<37> 【화학식 11】



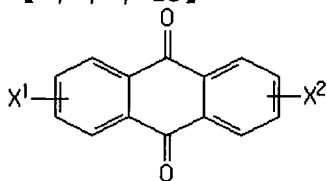
<38> 상기 화학식 11에서 R은 C₁ 내지 C₈의 알킬이고, X는 할로젠이다.

<39> 【화학식 12】



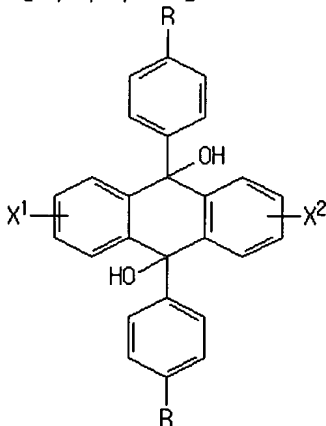
<40> 상기 화학식 12에서 R은 C₁ 내지 C₈의 알킬이고, X는 할로젠이다.

<41> 【화학식 13】



<42> 상기 화학식 13에서 X¹ 및 X²는 독립적으로 수소 또는 할로젠이다.

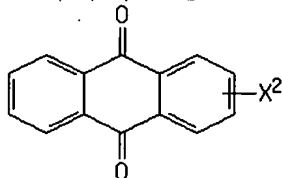
<43> 【화학식 14】



<44> 상기 화학식 14에서 R은 C₁ 내지 C₈의 알킬이고, X¹ 및 X²는 독립적으로 수소 또는 할로젠이다.

- <45> 본 발명에서는 먼저 상기 화학식 11로 표현되는 화합물을 금속 마그네슘과 유기용매하에서 3시간 이상 환류시킨 후 냉각하여 상기 화학식 12로 표현되는 화합물을 얻는 단계를 거치게 된다.
- <46> 이 단계에서 사용되는 유기용매는 다양한 유기용매를 사용할 수 있으나 본 발명에서는 무수 테트라하이드로퓨란을 사용하였다. 이때 상기 화학식 11로 표현되는 화합물과 금속 마그네슘은 동일한 당량비로 유기용매에 첨가하여 3시간 이상 환류시킨 다음 냉각하면 용이하게 상기 화학식 12로 표현되는 화합물을 얻을 수 있다.
- <47> 이때 상기 화학식 11로 표현되는 화합물로는 X가 할로겐이고 R이 C₁ 내지 C₈의 알킬에서 선택되는 화합물을 사용할 수 있으나, 보다 바람직하게는 X가 할로겐이고 R이 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 t-부틸기인 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- <48> 이후 본 발명에서는 상기 단계를 통해 얻어진 화학식 12로 표현되는 화합물과 화학식 13으로 표현되는 안트라퀴논을 유기용매 하에서 3시간 이상 교반한 다음 다시 3시간 이상 환류시키고, 여기에 10% 염산 수용액을 첨가하여 교반한 후 유기용매만을 취하여 진공 증류시켜 화학식 14의 갈색 용액을 얻는 단계를 거치게 된다.
- <49> 이때 상기 화학식 13으로 표현되는 안트라퀴논에서도 X¹이 수소이고 X²가 할로젠인 하기 화학식 15로 표현되는 안트라퀴논이 보다 바람직하다

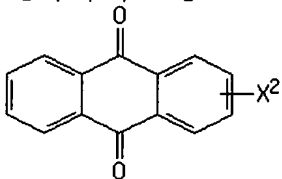
<50> 【화학식 15】



<51> 상기 화학식 15에서 X^2 는 할로젠(F, Cl 또는 Br)이다.

<52> 상기 화학식 15로 표현되는 안트라퀴논에서도 X^2 가 Cl인 하기 화학식 16으로 표현되는 안트라퀴논이 특히 바람직하다.

<53> 【화학식 16】



<54> 상기와 같이 화학식 12로 표현되는 화합물과 화학식 13으로 표현되는 안트라퀴논을 테트라하이드로퓨란 용매에 같은 당량비로 첨가하여 3시간 이상 교반한 다음 다시 3시간 이상 환류시키고, 여기에 10% 염산 수용액을 첨가하여 교반한 후 유기용매만을 취하여 진공 증류시키면 화학식 14로 표현되는 화합물을 포함하는 갈색 용액을 얻을 수 있다.

<55> 본 발명에서는 상기와 같은 단계를 통해 얻은 화학식 14의 갈색 용액에 빙초산과 환원제를 가하여 상온에서 1시간 이상 교반한 다음 3시간 이상 환류시키고 다시 상온에서 1시간 이상 교반하고 이를 빙초산에서 재결정법을 통해 화학식 4의 고체 화합물을 얻는 단계를 거치게 된다.

<56> 이때 촉매로는 다양한 종류의 환원제를 선택하여 사용할 수 있으나, 본 발명에서는 상기 환원제로 염화제1주석(SnCl_2)을 사용하였다.

- <57> 이와 같이 화학식 14의 갈색 용액에 빙초산과 환원제를 가하여 상온에서 1시간 이상 교반한 다음 3시간 이상 환류시키고, 다시 상온에서 1시간 이상 교반한 다음 이를 빙초산에서 통상의 재결정법을 실시하면 화학식 4로 표현되는 안트라센 화합물인 고체를 얻을 수 있게 된다.
- <58> 상기 화학식 4로 표현되는 안트라센은 종래 안트라센 화합물을 이용하여 화학발광을 얻기 위한 일정한 조건 하에서 400nm 내지 500nm의 파랑색 계열의 빛을 방출한다. 뿐만 아니라 다른 염료와 적정히 혼합될 경우 다양한 계열의 빛을 방출할 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 화학식 4로 표현되는 안트라센 화합물은 공지된 안트라센 화합물의 경우와 같이 화학발광을 얻기 위한 조성물에서 발광염료로 사용될 수 있다.
- <59> 따라서 본 발명은 과산화물에 의해 화학발광을 생성할 수 있는 상기 화학식 4의 안트라센 화합물을 포함하는 발광성 조성물을 제공한다.
- <60> 이때 상기 안트라센 화합물은 총 조성물 100중량부에 대하여 0.1 내지 1.0 중량부 포함되는 것이 바람직하다. 상기 안트라센 화합물이 총 조성물 100중량부에 대하여 0.1중량부 미만일 발생하는 빛의 감도와 지속성이 저하되는 문제점이 있으며, 1.0중량부를 초과할 경우 염료가 고체로 석출되는 문제점이 발생하므로 상기 범위 내에서 안트라센 화합물이 포함되도록 하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 0.15 내지 0.5중량부 포함되는 것이 좋다.
- <61> 이때 안트라센 화합물로는 화학식 4로 표현되는 화합물 중에서도 9,10-비스(4-메틸페닐)-2-클로로안트라센, 9,10-비스(4-에틸페닐)-2-클로로안트라센, 9,10-비스(4-프로필페닐)-2-클로로안트라센 또는

9,10-비스(4-t-부틸페닐)-2-클로로안트라센으로부터 선택되는 것이 보다 바람직하다.

<62> 상기 화학식 4로 표현되는 안트라센 화합물을 포함하는 조성물은 용매를 포함하며, 이때 용매로는 3차 알콜, 디부틸프탈레이트 또는 디부틸벤조산에서 선택된 것을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

<63> 또한 본 발명에 따른 화학발광 조성물은 옥살산에스테르 화합물을 포함하며, 상기 옥살산에스테르 화합물로는 비스(2,4,5-트리클로로-6-카르보펜톡시페닐)옥살산에스테르를 사용한다.

<64> 이때 옥살산에스테르 화합물은 총조성물 100중량부에 대하여 5 내지 18중량부 포함되도록 하는 것이 바람직하다. 옥살산에스테르 화합물이 총조성물 100중량부에 대하여 5.0중량부 미만일 경우 발광빛의 세기가 매우 약한 문제점이 발생하며, 18.0중량부를 초과할 경우 옥살산에스테르가 고체로 석출되는 문제점이 발생하므로 상기 범위 내에서 옥살산에스테르 화합물이 포함되도록 하는 것이 바람직하다. 특히, 더욱 좋게는 9.0 내지 15.0중량부 포함되는 것이 바람직하다.

<65> 상기한 발광조성물은 과산화물에 의하여 화학발광을 나타내게 되며, 전술한 바와 같이 본 발명에 따른 화학식 4의 안트라센 화합물을 포함하는 화학발광 조성물은 과산화물에 의하여 400nm 내지 500nm의 파랑색 계열의 빛을 방출한다.

<66> 그에 따라 본 발명은 상기한 발광성 조성물과 과산화물을 포함하는 용액으로 이루어지는 화학발광체를 제공한다.

<67> 이때, 상기 발광성 조성물과 과산화물을 포함하는 용액이 1:1 내지 5:1의 비율로 혼합되는 것이 바람직하다. 발광성 조성물과 과산화물을 포함하는 용액의 비율이 1:1 미만일 경우 발광시간이 짧아지는 문제점이 발생하게 되고, 발광성 조성물과 과산화물을 포함하는 용액의 비율이 5:1을 초과할 경우 초기발광이 잘 안되는 문제점이 발생하게 되므로 상기 범위 내에서 발광성 조성물과 과산화물을 포함하는 용액을 혼합하는 것이 바람직하다. 특히, 발광성 조성물과 과산화물을 포함하는 용액이 2.5:1 내지 3.5:1의 비율로 혼합되는 것이 더욱 바람직하다.

<68> 이때 상기 과산화물을 포함하는 용액이 용액 100중량부에 대하여 과산화물 0.5 내지 5중량부를 포함되도록 하는 것이 바람직하다. 상기 과산화물을 포함하는 용액에서 과산화물의 함량이 총 용액 100중량부에 대하여 1중량부 미만일 경우 초기발광이 잘 안되는 문제점이 발생하게 되고, 3중량부를 초과할 경우 초기 발광의 세기가 커져서 발광시간이 짧아지는 문제점이 발생하게 된다. 따라서 상기 범위 내에서 과산화물이 포함되도록 하는 것이 바람직하다. 특히, 과산화물이 1 내지 3중량부 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 과산화물로는 과산화수소와 과산화카르복실산 등을 사용할 수 있으나, 반응성 면에서 과산화수소를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

<69> 또, 상기 과산화물을 포함하는 용액은 용매를 포함하며, 본 발명에서는 용매로 3차 알콜, 디메틸프탈레이트, 디부틸프탈레이트 또는 디부틸벤조산에서 선택된 것을 단독 또는 혼합하여 사용하였다.

<70> 또한 상기 과산화물을 포함하는 용액은 촉매를 포함하며, 본 발명에서는 촉매로 살리실산 염을 포함하도록 하였다. 이때 상기 촉매는 총 용액 100중량부에 대하여 0.003 내지 0.03중량부 포함되는 것이 바람직하다.

<71> 상기와 같이 조성된 과산화물을 포함하는 용액과 본 발명에 따른 발광성 조성물을 전술한 비율로 혼합할 경우 진한 파랑색의 발광이 5시간에서 48시간이상 지속되며, 잔광은 60시간이상 지속된다. 상기한 화학적 발광의 빛은 통상의 응용 분야에 사용될 수 있으며, 이미 잘 알려진 바와 같이 신호, 장식용, 게임용, 수렵용, 어구용 및 군사 목적으로 사용될 수 있다.

<72> 이하 본 발명을 하기의 실시예를 통하여 보다 상세하게 설명하기로 하나 이는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 제시된 것일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

<73> <합성에 1>

<74> 9,10-비스(4-메틸페닐)-2-클로로안트라센의 합성

<75> 무수 THF 500ml에 마그네슘 조각 31.6g를 넣은 용기에 무수 THF 200ml에 4-브로모톨루엔 213.8g을 녹인 용액을 2시간 동안 천천히 첨가한 후에 3시간 환류시킨 후에 상온으로 냉각하였다. 상온으로 냉각된 반응용액에 2-클로로안트라퀸론 121g을 첨가하고, 상온에서 3시간동안 교반한 후 3시간 동안 환류시킨 다음, 여기에 10% 염산 수용액 400ml을 가하여 산성화시키고 30분동안 교반하고, 유기층을 분리하여 용매를 진공 증류시켜 갈색의 용액을 얻었다. 이 용액에 빙초산 500ml와 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 100g를 넣고서 상온에서 1시간 동안 교반한 다음 3시간동안

가열하여 환류시키고, 다시 상온에서 1시간 동안 교반하여 옅은 노란색의 생성물을 얻은 다음, 이를 빙초산에서 재결정하여 순수한 옅은 노란색 고체 153g을 얻었다 (mp 202~203.5℃, 수율 78%). 이렇게 얻어진 화합물의 ^1H NMR (200MHz, CDCl_3)과 IR(KBr) 측정결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<76> <합성예 2>

<77> 9,10-비스(4-에틸페닐)-2-클로로안트라센의 합성

<78> 4-브로모톨루엔 대신 p-브로모에틸벤젠 231g을 첨가한 것을 제외하고는 상기 합성예 1과 동일하게 실시하여 옅은 노란색 고체 160g를 얻었다(mp 214.5~216.3℃, 수율 76%). 이렇게 얻어진 화합물의 ^1H NMR (200MHz, CDCl_3)과 IR(KBr) 측정결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<79> <합성예 3>

<80> 9,10-비스(4-프로필페닐)-2-클로로안트라센의 합성

<81> 4-브로모톨루엔 대신 p-브로모프로필벤젠 249g을 첨가한 것을 제외하고는 상기 합성예 1과 동일하게 실시하여 옅은 노란색 고체 175g를 얻었다(mp 225~227℃, 수율 78%). 이렇게 얻어진 화합물의 ^1H NMR (200MHz, CDCl_3)과 IR (KBr) 측정결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<82> <합성예 4>

<83> 9,10-비스(4-t-부틸페닐)-2-클로로안트라센의 합성

<84> 4-브로모톨루엔 대신 p-브로모-t-부틸벤젠 266.4g를 첨가한 것을 제외하고는 상기 합성예 1과 동일하게 실시하여 옅은 노란색 고체 190.8g을 얻었다(dec

>350°C, 수율 80%). 이렇게 얻어진 화합물의 ^1H NMR (200MHz, CDCl_3)과 IR (KBr) 측정결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<85> 【표 1】

구분	^1H NMR(200MHz, CDCl_3)	IR(cm^{-1})
합성예 1	δ 2.53(s, 6H), δ 7.2~7.8(m, 15H)	2916, 1602, 1513, 1441, 1392
합성예 2	δ 1.40(t, 6H), δ 2.82(q, 4H), δ 7.2~7.8(m, 15H)	2962, 1601, 1513, 1439, 1391
합성예 3	δ 1.42(t, 6H), δ 1.70(m, 4H), δ 2.85(t, 4H), δ 7.2~7.8(m, 15H)	2963, 1602, 1513, 1440, 1391
합성예 4	δ 3.91 (s, 18H), δ 7.2~7.8(m, 15H)	2957, 1602, 1441, 1390

<86> 상기 표 1을 토대로 하여 볼 때 합성예 1에서 제조한 안트라센 화합물은 9,10-비스(4-메틸페닐)-2-클로로안트라센임을 알 수 있으며, 합성예 2에서 제조한 안트라센 화합물은 9,10-비스(4-에틸페닐)-2-클로로안트라센, 합성예 3에서 제조한 안트라센 화합물은 9,10-비스(4-프로필페닐)-2-클로로안트라센 및 합성예 4에서 제조한 안트라센 화합물은 9,10-비스(4-t-부틸페닐)-2-클로로안트라센임을 확인할 수 있다.

<87> <발광성 조성물 제조 실시예 1>

<88> 비스(2,4,5-트리클로로-6-카르보펜톡시페닐)옥살산에스테르 13.5g을 디부틸프탈산에스테르 86.25g이 담긴 용기에 첨가한 후 질소 대기하에서 교반하면서 120°C까지 가열한 다음 60°C까지 냉각시키고, 여기에 상기 합성예 1에서 제조한 9,10-비스(4-메틸페닐)-2-클로로안트라센 0.250g를 넣고 충분히 교반한 다음 상온까지 냉각하여 발광성 조성물을 제조하였다.

<89> <발광성 조성물 제조실시예 2>

<90> 합성예 1에서 제조한 9,10-비스(4-메틸페닐)-2-클로로안트라센 대신 동량의 몰량 만큼 합성예 2에서 제조한 9,10-비스(4-에틸페닐)-2-클로로안트라센 0.268g을 첨가한 것을 제외하고는 상기 발광성 조성물 제조실시에 1과 동일한 방법으로 실시하여 발광성 조성물을 제조하였다.

<91> <발광성 조성물 제조실시에 3>

<92> 합성예 1에서 제조한 9,10-비스(4-메틸페닐)-2-클로로안트라센 대신 동량의 몰량 만큼 합성예 3에서 9,10-비스(4-프로필페닐)-2-클로로안트라센 0.286g을 첨가한 것을 제외하고는 상기 발광성 조성물 제조실시에 1과 동일한 방법으로 실시하여 발광성 조성물을 제조하였다.

<93> <발광성 조성물 제조실시에 4>

<94> 합성예 1에서 제조한 9,10-비스(4-메틸페닐)-2-클로로안트라센 대신 합성예 4에서 제조한 9,10-비스(4-t-부틸페닐)-2-클로로안트라센을 용해도의 문제로 0.10g을 첨가한 것을 제외하고는 상기 발광성 조성물 제조실시에 1과 동일한 방법으로 실시하여 발광성 조성물을 제조하였다.

<95> <발광성 조성물 제조비교예 1>

<96> 합성예 1에서 제조한 9,10-비스(4-메틸페닐)-2-클로로안트라센 대신 동량의 몰량 만큼 공지된 9,10-비스(4-메톡시페닐)-2-클로로안트라센 0.270g을 첨가한 것을 제외하고는 상기 발광성 조성물 제조실시에 1과 동일한 방법으로 실시하여 발광성 조성물을 제조하였다.

<97> <발광성 조성물 제조비교예 2>

<98> 합성예 1에서 제조한 9,10-비스(4-메틸페닐)-2-클로로안트라센 대신 동량의 몰량 만큼 공지된 9,10-비스(4-메틸페닐)안트라센 0.228g을 첨가한 것을 제외하고는 상기 발광성 조성물 제조실시에 1과 동일한 방법으로 실시하여 발광성 조성물을 제조하였다.

<99> <발광체 제조실시에 1 내지 4>

<100> 디메틸프탈산에스테르 : t-부탄올을 8:2의 비율로 혼합한 용액 96g에 과산화수소 4.0g과 사리실산염 0.018g을 첨가하였다. 이렇게 제조된 용액과 상기 발광성 조성물 제조실시에 1 내지 4에서 제조한 조성물을 각각 1:3의 비율로 4.0g이 되도록 혼합하여 발광체를 제조한 다음 하기의 방법으로 빛의 세기를 측정하고 그 결과를 하기 표 2에 나타내었으며,

<101> - 빛의 세기 측정 -

<102> 제조된 발광체에서 발생하는 빛의 세기를 28cm×25cm×13cm의 상자에서 빛을 차단하고, 파워메타(Coherent사의 파워메타, 모델 No. : FM))로 시간별로 측정하였다.

<103> 【표 2】

구분	시간(hr)에 따른 광의 세기(nW)										
	0.5	1	2	3	4	6	8	10	12	24	평 균
실시예 1	230	148	84	65	41	25	14	13	9	4	57.63
실시예 2	240	154	96	75	50	30	19	15	9	5	63.18
실시예 3	249	159	106	84	62	38	25	18	12	7	69.36
실시예 4	197	132	76	54	37	21	11	9	7	4	50.18
비교예 1	257	148	87	62	35	19	10	6	4	0	57.18
비교예 2	130	65	35	25	16	15	9	5	3	0	27.72

<104> 상기 표 2에서 보는 바와 같이 본 발명에 따른 발광체인 실시예 1 내지 4의 경우 발광 시작 1시간 후부터는 발광의 세기가 기존의 발광체들인 비교예 1 및 2보다 상대적으로 크고 장시간 광이 지속될 뿐만 아니라 발광 빛의 양이 높음을 알 수 있다. 특히, 상기 실시예 1 내지 4의 경우 기존 발광체인 비교예1 및 2에 비하여 잔광성이 우수함을 알 수 있다. 상기 표 2에서는 24시간 경과 후의 결과를 나타내지는 않았으나, 본 발명에 따른 발광체인 실시예1 내지 4의 경우에 48시간 경과 후에도 육안으로 확인할 수 있는 잔광을 관찰할 수 있었다.

【발명의 효과】

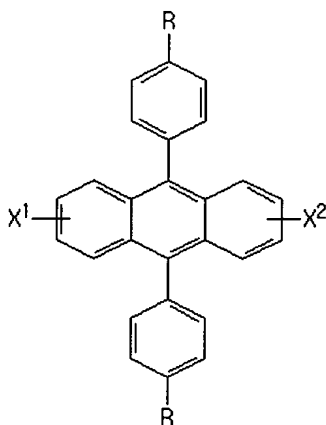
<105> 상기에서 설명한 바와 같이 본 발명은 종래 푸른색을 내는 발광염료와는 달리 안정성이 우수하여 장시간에 걸쳐 안정적으로 화학발광을 낼 수 있을 뿐만 아니라 색상이 선명한 질은 푸른색을 빛을 낼 수 있는 안트라센 화합물을 제공하는 유용한 발명이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

일반식이 하기 화학식4로 표현됨을 특징으로 하는 안트라센 화합물.

<화학식 4>

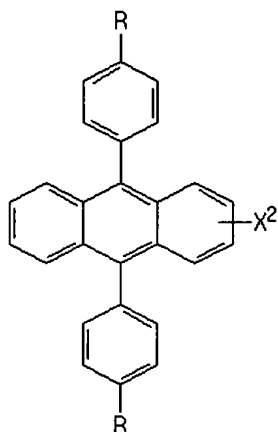


상기 화학식 4에서 R은 C₁ 내지 C₈의 알킬이고, X¹ 및 X²는 독립적으로 수소 또는 할로젠이다.

【청구항 2】

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 4에서 X¹이 수소이고 X²가 할로젠인 하기 화학식 5로 표현되는 것을 특징으로 하는 안트라센 화합물.

<화학식 5>

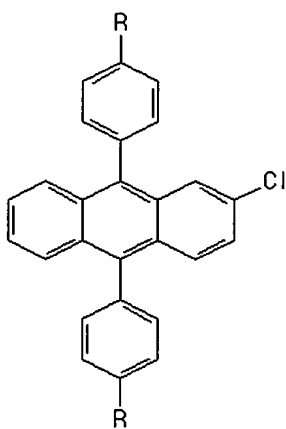


상기 화학식 5에서 R은 C₁ 내지 C₈의 알킬이고, X²는 할로젠이다.

【청구항 3】

청구항 2에 있어서, 상기 화학식 5에서 X²가 Cl인 하기 화학식 6으로 표현됨을 특징으로 하는 안트라센 화합물.

< 화학식 6 >



상기 화학식 6에서 R은 C₁ 내지 C₈의 알킬이다.

【청구항 4】

청구항 3에 있어서, 상기 화학식 6에서 R이 C₁ 내지 C₄를 갖는 9,10-비스(4-메틸페닐)-2-클로로안트라센, 9,10-비스(4-에틸페닐)-2-클로로안트라센, 9,10-비스(4-프로필페닐)-2-클로로안트라센, 9,10-비스(4-n-부틸페닐)-2-클로로안트라센, 또는 9,10-비스(4-t-부틸페닐)-2-클로로안트라센임을 특징으로 하는 안트라센 화합물.

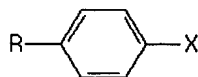
【청구항 5】

하기 화학식 11로 표현되는 화합물을 금속 마그네슘과 유기용매하에서 3시간 이상 환류시킨 후 냉각하여 하기 화학식 12로 표현되는 화합물을 얻는 단계와;

얻어진 화학식 12로 표현되는 화합물과 하기 화학식 13으로 표현되는 안트라퀴논을 유기용매 하에서 3시간 이상 교반한 다음 다시 3시간 이상 환류시키고, 여기에 10% 염산 수용액을 첨가하여 교반한 후 유기용매만을 취하여 진공 증류시켜 하기 화학식 14의 갈색 용액을 얻는 단계와;

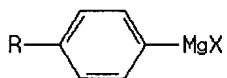
상기 갈색용액에 초산과 촉매를 가하여 상온에서 1시간 이상 교반한 다음 3시간 이상 환류시키고 다시 상온에서 1시간 이상 교반하고 이를 재결정법을 통해 하기 화학식 4의 고체 화합물을 얻는 단계로 이루어짐을 특징으로 하는 안트라센 화합물의 제조방법.

< 화학식 11>



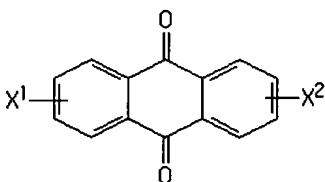
상기 화학식 11에서 R은 C₁ 내지 C₈의 알킬이고, X는 할로젠이다.

<화학식 12>



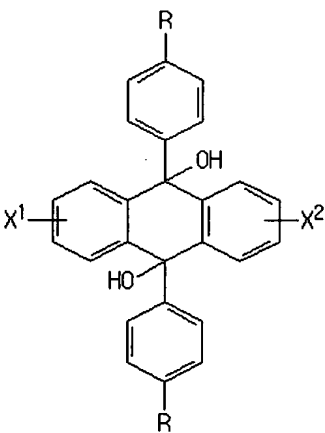
상기 화학식 12에서 R은 C₁ 내지 C₈의 알킬이고, X는 할로젠이다.

<화학식 13>



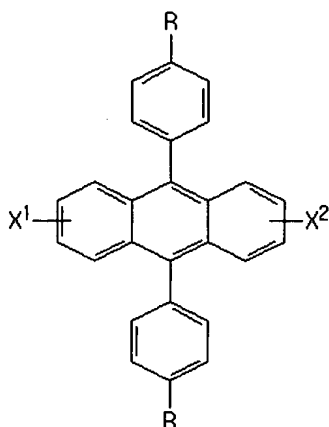
상기 화학식 13에서 X¹ 및 X²는 독립적으로 수소 또는 할로젠이다.

<화학식 14>



상기 화학식 14에서 R은 C₁ 내지 C₈의 알킬이고, X¹ 및 X²는 독립적으로 수소 또는 할로젠이다.

<화학식 4>



상기 화학식 4에서 R은 C₁ 내지 C₈의 알킬이고, X¹ 및 X²는 독립적으로 수소 또는 할로젠이다.

【청구항 6】

과산화물에 의해 화학발광을 생성할 수 있는 상기 청구항 1의 안트라센 화합물을 포함함을 특징으로 하는 발광성 조성물.

【청구항 7】

청구항 6에 있어서, 상기 안트라센 화합물이 9,10-비스(4-메틸페닐)-2-클로로안트라센, 9,10-비스(4-에틸페닐)-2-클로로안트라센, 9,10-비스(4-프로필페닐)-2-클로로안트라센 9,10-비스(4-n-부틸페닐)-2-클로로안트라센 또는 9,10-비스(4-t-부틸페닐)-2-클로로안트라센으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 발광성 조성물.

【청구항 8】

청구항 7에 있어서, 상기 조성물이 용매를 포함함을 특징으로 하는 발광성 조성물.

【청구항 9】

청구항 8에 있어서, 상기 용매가 3차 알콜, 디부틸프탈레이트 또는 디부틸벤조산, 디메틸프탈레이트에서 선택됨을 특징으로 하는 발광성 조성물.

【청구항 10】

청구항 9에 있어서, 상기 조성물이 옥살산에스테르 화합물을 포함함을 특징으로 하는 발광성 조성물.

【청구항 11】

청구항 10에 있어서, 상기 옥살산에스테르 화합물이 비스(2,4,5-트리클로로-6-카르보펜톡시페닐)옥살산에스테르임을 특징으로 하는 발광성 조성물

【청구항 12】

상기 청구항 6의 발광성 조성물과 과산화물을 포함하는 용액으로 이루어짐을 특징으로 하는 화학발광체.

【청구항 13】

청구항 12에 있어서, 과산화물을 포함하는 용액이 용매로 3차 알콜, 디부틸프탈레이트 또는 디부틸벤조산, 디메틸프탈레이트에서 선택된 것을 포함함을 특징으로 하는 화학발광체.

【청구항 14】

청구항 13에 있어서, 상기 과산화물을 포함하는 용액이 촉매를 포함함을 특징으로 하는 화학발광체.



1020010065155

출력 일자: 2002/1/11

【청구항 15】

청구항 14에 있어서, 상기 촉매가 살리실산 염을 특징으로 하는
화학발광체.